

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-272937

(43)公開日 平成4年(1992)9月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/18	C E S	9267-4 F		
C 08 G 61/08	M L G	8215-4 J		
C 08 L 23/06	L C D	7107-4 J		
23/12	L C D	7107-4 J		
23/18	L C D	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全5頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平3-34663	(71)出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成3年(1991)2月28日	(72)発明者 綱島 研二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内 (72)発明者 黒目 泰一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内 (72)発明者 平岡 俊彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】複合ポリマーシート

(57)【要約】

【目的】長時間のエージング後でも、透明性、印刷性などの表面特性の優れた耐熱性のすぐれたシートを提供する。

【構成】結晶性ポリマーと、ガラス転移点の高いジシクロペンタジエンの開環重合体の水素化物との複合ポリマーシートからなるシートとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリマーと、ジシクロペニタジエンの開環重合体の水素化物との複合ポリマーからなるシートにおいて、ジシクロペニタジエンの開環重合体の水素化物のガラス転移点が100℃以上であることを特徴とする複合ポリマーシート。

【請求項2】 ジシクロペニタジエンの開環重合体がジシクロペニタジエンとエチレンとの共重合体および/または、ジシクロペニタジエンとジエノフィルとからなる多環ノルボルネン系重合体であることを特徴とする請求項1の複合ポリマーシート。

【請求項3】 結晶性ポリマーが、結晶性ポリオレフィンであることを特徴とする請求項1または2の複合ポリマーシート。

【請求項4】 結晶性ポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテン、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレン、から選ばれたポリマーであることを特徴とする請求項3の複合ポリマーシート。

【請求項5】 ジシクロペニタジエンの開環重合体の水素化物が、複合ポリマーシート中に0.05~45重量%の範囲で複合化されたことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の複合ポリマーシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、複合ポリマーシートに関するものであり、特に本発明は耐熱性、透明性、機械的特性に優れた複合ポリマーシートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンのような結晶性ポリマーに特定の石油樹脂を混合させて透明性、パリア性、耐熱性の優れたフィルムの得られることは特開昭58-213037号公報、特公平1-25503号公報などで知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、それらのフィルムには重大な欠点が存在していた。すなわち、添加樹脂は炭化水素系のオイルとの親和性が高いためにオイルの透過性が大きく、印刷インキがにじみ出で外観や感触が不良になるばかりか、加熱エージングで添加樹脂がフィルム表面にブリードアウトして透明性、印刷性、外観、接着性などの特性を大幅に低下さすという欠点を有していた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は結晶性ポリマーと、ジシクロペニタジエンの開環重合体の水素化物との複合ポリマーからなるシートにおいて、ジシクロペニタジエンの開環重合体の水素化物のガラス転移点が100℃以上であること特徴とする複合ポリマーシートに関する

るものである。

【0005】 本発明の結晶性ポリマーとは、結晶化しやすいポリマーのことであり、走査型熱量計(DSC)で5℃/分の昇温速度で加熱していったときに結晶融解に伴なう吸熱ピークの認められるポリマーであり、その結晶融解エネルギー $\Delta H_u$ が、3cal/g以上、好ましくは5cal/g以上のものをいう。代表的なポリマーとしては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ハロゲン含有ポリマーなどがあるが、その中でも本発明の場合ポリオレフィンが好ましい。ポリオレフィンとは基本的には炭素と水素とからなるポリマーであるが、必要によっては酸素を含んだものであってもよい。代表的な結晶性ポリオレフィンポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテン、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレン、ポリプロピレンオキサイド、ポリブテン、ポリメチルブテン、ポリメチルヘキセン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルナフタレン、ポリキシレンなどが挙げられるが、本発明の場合、特にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテン、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレンおよびその混合体や誘導体が好ましい。

【0006】 また、ジシクロペニタジエンの開環重合体の水素化物とは、例えば特公昭58-43412号や特開昭63-218727号などでよく知られている。

【0007】 本発明の場合、重合体単独であってもよいが、ジシクロペニタジエンとエチレンとの共重合体、例えば特開昭63-314220号などで知られているポリマーや、ジシクロペニタジエンとジエノフィルとの混合物から4環体以上の多環ノルボルネン系化合物を得たのち重合体にしたもの、例えば特公昭46-14910号、特開平1-149738号、U.S.P.2883372号などに示されているポリマーが特に好ましい。もちろんジシクロペニタジエン類は、そのメチルやエチル置換体などのアルキル置換体や、エンド異性体、エキソ異性体またはこれらの混合物なども含むものである。重合の際、線状のモノオレフィン、線状の共役ジオレフィン、シクロオレフィン等を添加して分子量や物性を調節することができる。具体的にはブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、シクロペニテン、ノルボルネン、1,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。

【0008】 本発明で用いる水素化物は二重結合のほぼ全部を飽和させ、耐熱劣化や耐候劣化などを改良したものである。水素添加率は二重結合が水素添加により飽和された率であり、その値は80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは96%以上であるのがよい。

【0009】 ジシクロペニタジエン系の開環重合体の水素化合物のガラス転移点(Tg)は100℃以上、好ましくは120℃以上でなければならない。Tgが100℃未満だと、複合ポリマーシートを加熱エージング、例えば60℃、85RH%で1週間放置すると、添加樹脂

のプリードアウトに起因すると思われる透明性、接着性、印刷性、外観などの悪化がおこるのみならず、炭化水素系のオイルの透過性が大きくなり、印刷インキのにじみ出しが生ずるなどの重大欠点につながる。

【0010】またジクロペンタジエン系の開環重合体の水素化物の分子量としては、1000～10万、好ましくは3,500～3万、さらに好ましくは5,500～2万の範囲のものがよい。これは、添加ポリマーのプリードのしやすさ、機械的特性、さらには結晶性ポリマーとの相溶性などとの相関から決まるものである。

【0011】結晶性ポリマー(A)と、ジクロペンタジエンの開環重合体の水素化物(B)とからなる複合ポリマーからなるシートとは、ポリマー(A)と、重合体(B)との単なる混合・配分・添加形態(I)であっても、ポリマー(A)からなるシートと重合体(B)からなるシートとの積層体シートの形態(II)であっても、さらに、形態(I)同志あるいは形態(I)と形態(II)との結合せた積層体シートであってもよい。本発明の場合、ポリマー(A)と重合体(B)との混合シート、およびその混合シートとポリマー(A)との複合シートが特に好ましい。

【0012】複合ポリマーシート中に占める重合体(B)の割合は、0.05～45重量%、好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは1～25重量%の範囲で複合化されたものでなくてはならない。0.05重量%未満だと、本発明の目的である透明性や耐熱性の向上、さらに機械的特性の向上も認められないためである。逆に45重量%を越えるものだと、機械的特性が大幅に低下するのみならず、耐油性の改良もできないためである。

【0013】次に本発明シートの製造方法について説明する。結晶性ポリマー(A)と、ジクロペンタジエンとエチレンとの開環共重合体の水素化物(B)とを添加混合する。混合方法は特に限定されないが、公知のプレンダーで混合しても、溶融押出機内の混合や、溶融後のミキシングなど任意の方法をとりうる。ただ、重合体(B)は混合前に120℃で8時間ほど脱水しておく必要がある。必要によっては、相溶化剤を添加してもよい。両ポリマーの混合溶融体を口金から吐出させ、冷却ドラム上で密着冷却固化させる。密着方法としては静電荷を印加しても、プレスロールあるいはエアーで機械的にニップしてもよい。このようにして得られたキャストシートの物理的特性は、重合体(B)の分散状態によって大きく変わるので、重合体(B)の事前乾燥は重要である。なお、必要に応じて上記キャストシートを公知の方法で延伸配向熱処理させてもよい。

【0014】

【物性の測定方法】(1) 水蒸気透過率はJIS Z 0208に従い、40℃で測定した値であり、 $g/m^2 \cdot 日 / 0.1\text{mm}$ の単位で表わす。

【0015】(2) ガラス転移点( $T_g$ )はサンプル10mgを走査型熱量計DSC-I型(Perkin Elmer社製)にセットし、窒素気流下に昇温速度40℃/分の速度でサーモグラフを啓かせ、ベースラインから吸熱ピークのずれる温度と、もどる温度との算術平均値を $T_g$ とする。

【0016】(3) 耐油性の評価は、本発明フィルムに厚さ40μmの低密度ポリエチレンフィルムをラミネート後、15×20cm角にヒートシールで袋にし、その中にサラダオイルを100g投入し、40℃、80RH%で1ヶ月放置後の油のしみ出しや、透明性の悪化などの外観の変化のないものを良好とした。

【0017】

【発明の効果】本発明は結晶性ポリマーに特定のジクロペンタジエンの開環重合体の水素化物とからなる複合ポリマーシートにしたことにより次の様な優れた効果を生ずるものである。すなわち、(1) 結晶性ポリマーがポリオレフィンの場合、水蒸気透過率が $1(g/m^2 \cdot 日 / 0.1\text{mm})$ 以下という優れた水蒸気バリア性を示す。

(2) 透明性、延伸性、成形性にも優れたシートになる。

(3) 耐熱性にすぐれ、加熱エージングしても透明性、接着性、印刷性などが変わらず、安定した特性を示す。

(4) 耐油性にすぐれるため印刷性・ラミネート適性にすぐれ、油ものの包装用途にもすぐれたガスバリア素材となる。

(5) ヤング率が高くなり、腰が強く、シートの取り扱い性にすぐれる。

【0018】

【実施例】次に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

【0019】実施例1

結晶性ポリマーとして住友化学(株)製の“ノーブレン”W900のポリプロピレンを用いた。ジクロペンタジエン系の開環重合体の水素化物としてジクロペンタジエン(40モル%)とノルボルネン(60モル%)とからなる開環重合体の水素化物(ガラス転移点135℃、分子量8000)を用いた。ポリプロピレンに対し120℃で4時間真空乾燥した開環重合体の水素化物を20重量%プレンダーで均一混合した。

【0020】かくして得られた混合原料を公知の溶融押出機に供給し、255℃で溶融させ、Tダイ口金から45℃に保たれた冷却ドラム上にエアーナイフで密着冷却固化させた。かくして得られたキャストシートを145℃に保たれた熱風オーブン加熱式縦延伸装置で長手方向に7倍延伸し、つづいて160℃に加熱されたテンダー内で幅方向に10倍延伸し、さらに163℃を10秒間、幅方向に3%のリラックスをさせながら熱処理を

し、つづいて空气中でコロナ放電処理をして表面を活性化させた。かくして得られたフィルムの厚さは20μmであり、特性は一覧表にして表1に示した。

【0021】この特性から明らかなように、ヤング率が高く、熱寸法安定性にすぐれ透明性、水蒸気バリア性にも優れたフィルムであり、経日変化の少ない取り扱い性のよいフィルムであることが判る。

【0022】実施例2

実施例1で用いた開環重合体の水素化物の代わりに、ジシクロペニタジエン（50モル%）とエチレン（50モル%）とからなる開環重合体の水素化物（ガラス転移点127°C、分子量6000）を用いる以外は実施例1と全く同一にして厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを作った。得られたフィルムの特性を表1に示\*

表 1

評価項目	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ガラス転移点	°C	55	51	0	25
水蒸気透過率	g/m <sup>2</sup> 日/0.1mm	0.7	0.9	2.2	1.1
表面張力	dyn/cm	52	50	38	40
ヘイズ	%	1.5	1.5	2.5	1.5
エージング <sup>10</sup> 後のヘイズ	%	1.5	1.8	2.7	1.0
ヤング率 (長手方向/幅方向)	kg/mm <sup>2</sup>	350/420	330/410	220/350	300/380
熱収縮率(120°C15分) (長手方向/幅方向)	%	1.0/0.8	1.5/0.5	5.8/3.1	3.0/2.0
耐油性		良好	良好	良好	不良

\* 60°C 85RH%で1週間保存

【0027】実施例3～7

結晶性ポリマーとして表2に示したように高密度ポリエチレン、ポリメチルベンテン-1、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレン、ナイロン6を用いた。ジシクロペニタジエンの開環重合体の水素化物として、ジシクロペニタジエン（60モル%）とノルボルネン（40モル%）とからなる開環重合体の水素化物（ガラス転

\*した。

【0023】実施例1の場合と同様に取り扱い性にすぐれた透明性のよいバリアフィルムであることがわかる。

【0024】比較例1

実施例1および2で開環重合体の水素化物を添加せず、あとは全く実施例1と同一にして20μmのポリプロピレンフィルムを作つて諸物性を比較した。

【0025】比較例2

実施例1で用いた開環重合体の水素化物の代りに分子量約600、ガラス転移点75°Cのポリジシクロペニタジエン（“エスコレツ”5320：エクソン社製）を用いる以外は実施例1と全く同様にしてフィルムを作った。

【0026】

【表1】

移点126°C、分子量5800）を用いた。該開環重合体の水素化物はフィルム中に対して1～20重量%添加した。

【0028】溶融押出法によりTダイロ金から10°Cに保たれた冷却ドラム上に密着冷却固化させた。

【0029】

【表2】

表2

	単位	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
結晶性ポリマー		高密度ポリエチレン "ハイゼックス" 2200J (三井石油)	ポリオクタノン-1 "TPX" RT10 (三井石油)	ポリフェニレンオキサイド "ノリル" (GE)	ポリオキシメチレン "ジュラコン" V-10 (ボリブラ)	ポリオキシメチレン "アミラン" CM1021 (東レ)
添加量	重量%	15	5	30	8	1
シート厚さ	μm	100	75	200	100	400
水蒸気透過率	g/m <sup>2</sup> 日/0.1mm	0.1	25	2	7	9
シートのガラス転移点	°C	-15	30	20	0	150
ヘイズ	%	10	0.5	8	7	2
エージング後のヘイズ	%	10	0.5	10	8	2
耐油性		良好	良好	良好	良好	良好
エージング後の寸法変化	%	3	0.1	0.5	1	0

\*0 60°C 85RH%で1週間保存

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
 C 08 L 59/02 L MM 8215-4 J  
 67/03 L PA 8933-4 J  
 // C 08 L 23:02